

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85706

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 13/32		8516-4G		
C 0 1 G 1/00	B	7202-4G		
33/00	A	8516-4G		
// G 1 1 C 11/22		8522-5L		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-42030

(22)出願日 平成3年(1991)3月7日

(71)出願人 000000376

オリンパス光学工業株式会社
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(72)発明者 由森 博之

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

(72)発明者 安達 日出夫

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

(72)発明者 渡辺 均

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

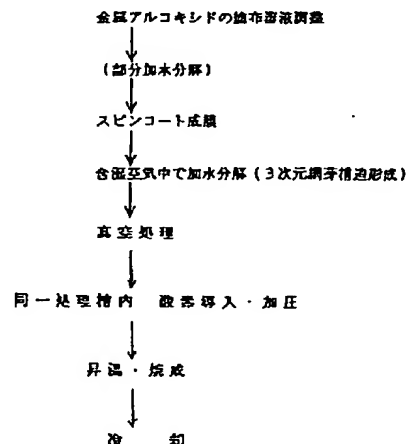
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、特別な基板や特に選定した電極膜を下地としなくとも、ゾル・ゲル法により成膜する強誘電体薄膜の配向性を向上することを主要な目的とする。

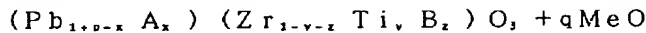
【構成】強誘電体薄膜形成用の金属アルコキシドの溶液を調整した後、この溶液を基板上に塗布する工程と、前記基板一定時間含湿空气中に放置して加水分解する工程と、加水分解によって生成されたアルコール及び残留水分を除去するように前記基板を加熱処理する工程と、この加熱処理された基板を結晶化して必要な所定温度で一定時間保持した後、室温まで冷却して焼結する工程とを具備し、前記加熱処理工程と焼結工程の少なくとも一方の工程を電界を印加しながら行なうことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 強誘電体薄膜形成用の金属アルコキシドの溶液を調整した後、この溶液を基板上に塗布する工程と、前記基板一定時間含質空气中に放置して加水分解する工程と、加水分解によって生成されたアルコール及び残留水分を除去するように前記基板を加熱処理する工程と、この加熱処理された基板を結晶化して必要な所定温度で一定時間保持した後、室温まで冷却して焼結する工程とを具備し、前記加熱処理工程と焼結工程の少なくとも一方の工程を電界を印加しながら行なうことを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項2】 印加される電界が、生成される強誘電体*

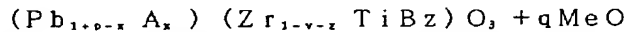


但し、上式において、 $p=0\sim0.2$ 、 $x=0\sim0.3$ 、 $y\geq0.58$ 、 $q=0\sim0.05$ であり、 $A=Ca, Sr, Ba$ のいずれか、 $B=Hf, Sn$ のいずれか、 $Me=La, Y, Sm, Dy, Ce, Bi, Sb, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Th, U, Sc, Si, Ge, Al$ のいずれか、または複数の組み合わせを示す。

【発明の詳細な説明】

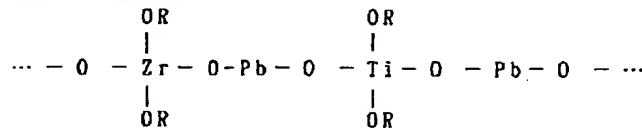
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、強誘電体薄膜の製造方法に関する。



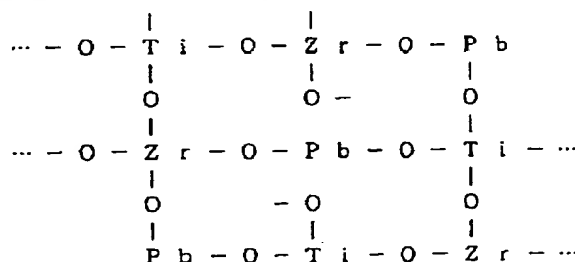
と種々の置換元素、添加物によって組成変性して用いられている。これは、この材料が各種電子デバイスに用いられる場合、多項目にわたる特性をユーザー仕様、即ち経時変化が少ないこと、温度特性が良い事、環境特性に優れること等の多くの仕様を満足するためであり、強誘電体を実用化するための多成分は必要不可欠である。

【0004】この様な実状に適した成膜方法として、そ★



【0006】といった2次元鎖状構造を有した錯アルコキシドゾル液を精製する工程、(2)これをスピコート法、ディップ法等で基板上に塗布成膜する工程、

(3)空気中の水分により加水分解してアルコール(R☆



* 薄膜の抗電界以上である請求項1記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項3】 印加される電界が直流または交流である請求項1記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項4】 焼結が相転位点以上の温度で行なわれ、かつ一定時間保持した後冷却する過程で相転位近傍でヒートサイクルをかけながら電界を印加する請求項1記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項5】 強誘電体薄膜が下記式で表わされ、しかも正方晶系のペロブスカイト構造を有する請求項1記載の強誘電体薄膜の製造方法。

※【0002】

【従来の技術】従来、強誘電体薄膜の製造は真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理的方法及び有機金属化合物を出発原料とするゾル・ゲル、MOD法(Metal Organic Decomposition:有機金属分解法)、CVD法(化学的気相成長法)等の化学的方法により行なわれている。

20

【0003】強誘電体の中でも、特に利用価値の高い化合物は一般式 ABO_3 で現される正方晶系のペロブスカイト型酸化物である。例えば、最も代表的なPZTは $Pb(Zr, Ti)O_3$ と表わされるが、通常は

※

★の経済性をも考え併せるとゾル・ゲル(Sol-Gel)法が最適である。ゾル・ゲル法を用いて例えばPZT薄膜を作製するときの従来の工程を以下に説明する。この従来法の特徴は金属アルコキシドの溶液を混合調製し、例えば(1)

30

【0005】

【化1】

☆-OH)を生成し、

【0007】

40

【化2】

【0008】の様な3次元網目構造(ゲル)を形成する工程、(4)網目構造にはみ出したアルコールや残留水分を膜中より離脱させる工程(5)ゲル状態からアモルファス状態を経て結晶化、特にPZTの場合はペロブスカイト型結晶構造にするために500℃以上に加熱処理する工程、から成る。

【0009】特に(5)の加熱処理工程において、(4)で出来たアモルファス状態の酸化物がパイロクロア構造を経てプロブスカイト構造に移行するが、この時ほとんどの場合、微粒子結晶どうしの焼結が進み、多結晶構造をとる。

【0010】実際に強誘電体薄膜を用いるには膜の両面に上部及び下部電極を設け、そのヒステリシス特性や焦電性、圧電性を利用するが、このとき、各特性を最大限発揮させるにはC軸が一様に、所望の方向に配向した結晶体である必要がある。そこで特開昭59-017358号に開示されているように、目的の生成物であるPZTの格子定数に極めて近い値を有する(100)面を表面とする単結晶酸化マグネシウム(MgO)を基板として、エピタキシャル成長をさせる方法が、配向性薄膜を作成するうえで有益な方法として知られている。更には、電子デバイス用途で利用する場合には、通常薄膜の厚み方向に電界を印加して上記特性を引き出す方法が一般的であるが、それには、膜の厚み方向の表裏に電極を設ける必要がある。この場合には目的の生成物を(100)配向したPZTとすると、白金(Pt)を電極材として使用し、該白金を(100)配向させることで、上記と同様な効果が得られることが知られている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法は、目的生成物と電極材または基板のマッチングが必要であり、材料選定を制限する。また、基板として単結晶体を、あるいは、電極として配向した膜が要求されることは工程を高度にかつ複雑にするばかりか、コスト増となる。

【0012】配向性の強誘電体薄膜を得る他の方法としては、RFスパッタ法を用い基板を温度500~700℃程度に加熱しながら行なう方法もとられている。他の製法、真空蒸着法や科学的気相成膜法であるCVD(Chemical Vapour Deposition)法など物理的・科学的な乾式成膜法では同様な加熱基板を用いた方法がとられている。これは、基板に飛来してくる粒子が結晶構造を形成するための結晶化エネルギーを補完しているのである。このような基板温度の工夫で、ある程度の配向性を有する強誘電体薄膜が得られるが、物理的蒸着法や化学的気相成長法では、強誘電体薄膜のような多元素系の、しかも、酸化物を組成制御しながら成膜することは非常に困難である。

【0013】そこで、強誘電体薄膜のような多元素系の酸化物の組成制御が、比較的に容易に行なえるゾル・ゲル

法を対象として、配向性に優れた強誘電体薄膜の製造方法について開示する。

【0014】従来の一般的な熱処理はシルコンチタン酸鉛(PZT)の場合では、熱処理による鉛抜けに注意が払われてきた。この対策として、例えば熱処理を行なう鞘(さや)を密閉型とするか、または更に進めてこの密閉鞘の中に鉛丹(Pb₃O₄)の粉を敷き詰めて、この上に薄膜基板を置いて熱処理を行なうことが、実施されてきた。これらは、熱処理によるPb抜けを防ぎ組成を保証させるものとして有効な方法である。

【0015】本発明は上記事情を考慮してなされたもので、熱処理工程に新たな工夫を取り入れることで配向性に優れた強誘電体薄膜を製造する方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】図1に本発明の元概念を示す薄膜製造工程を示す。

【0017】まず、金属アルコキシドの塗布溶液を調整し、これをスピコート法、あるいはディップ法などにより予め電極が形成されている基板上に塗布をする。次に、含湿空气中で加水分解し、3次元網目構造(ゲル)を生成する。つづいて、それを200~300℃で仮焼して、アルコールや残留水分を取り除く。更に、その上に調整された金属アルコキシドの塗布溶液を塗布し、さらに、上記と同様の工程を経て、仮焼する。ひきつづき、これを所望の膜厚となるまで繰り返す、最後に本焼成を行なう。ここで、本焼成は、上記で説明したように組成保証の方法を取り入れながら炉内に試料を入れ、昇温し、500℃以上の温度で一定時間保持をし、室温まで徐冷する。このとき、加熱する工程において強誘電体薄膜の厚み方向に電界を印加しながら行なう。なお、電界は直流もしくは交流とし、その大きさは、生成される強誘電体薄膜の抗電界E_c以上あるいは飽和電界E_a程度とする。

【0018】強誘電体薄膜として、正方晶系の[100]方位に配向するペロブスカイト型強誘電体とすると、分極方向はC軸方向であるから、結晶化の際に膜の厚み方向に電界を印加することにより基板の法線方向にC軸を一様に配向させることができる。

【0019】

【作用】本発明によれば、特別な基板や特に選定した電極膜を下地としなくとも、ゾル・ゲル法により成膜する強誘電体薄膜の配向性を向上することができる。

【0020】

【実施例】

(実施例1)

【0021】本発明を目的酸化物強誘電体Pb(Zr_{0.5},Ti_{0.5})O₃+0.01Nb₂O₅薄膜の製造方法を実施例として、図1に示す基本的なフローチャートに基づき説明する。

【0022】まず、予め白金Ptの電極膜を従来のRF * した単結晶シリコン基板Si(100)を成膜基板としてマグネトロンスパッタ法によって膜厚300nmで形成し* た。次に、下記配合の塗布現液を調整し、

Pb: ジェトキシ鉛/Pb(OC ₂ H ₅) ₂ ,	0.500mol
Zr: テトラnブトキシジルコニウム/Zr(OC ₂ H ₅) ₄ ,	0.235mol
Ti: テトラnブトキシチタン/Ti(OC ₂ H ₅) ₄ ,	0.265mol
Nb: ペンタnブトキシニオブ/Nb(OC ₂ H ₅) ₅ ,	0.010mol
溶剤: n-ブチルアルコール(1) + i-プロピルアルコール(2) 混合溶剤	
濃度: 20wt%	

【0023】スプンナーコーターにて1500rpmで塗布して、薄厚350nmの塗膜を得た。つづいて、これを温度25℃、湿度65%RHで3時間放置して乾燥及び加水分解をさせた。次いで、前記基板を熱処理槽に入れ、1℃/分で60℃まで昇温して0.1気圧まで減圧して60分間保持し、生成アルコール(エチルアルコール、n-ブチルアルコール)や過剰水分、残留有機物を完全に除去した。更に、処理槽内に大気を導入し1気圧として昇温速度5℃/分で550℃まで昇温して60分間保持して焼結を行い、そのまま室温で徐冷し、膜厚1μmのPZT薄膜を作成した。なお、焼結の際には、大きさ50kV/cmの直流電界を膜の厚み方向に印加した。また、電界印加は、室温から昇温し室温まで徐冷する過程の全ての時間行なった。電界印加の方法としては、図2に示すよう予め設けられている基板1上の電極膜2を利用し、もう片側は絶縁性の基体3上に導電性の金属薄板4を貼り付けたものを処理する強誘電体薄膜5の上からかぶせ、その間に電界を発生させた。こうすることで、電界を発生させるギャップは実質的に印加したい強誘電体薄膜の厚み分だけであるので、50kV/cmの電界を発生させるには、強誘電体薄膜5と電極膜2との表面との間に空隙がないとすれば、今の場合5Vで良い。

【0024】こうして、焼結時に電界を印加したことによる効果を示すために、図3にX線回折図を示す。なお、図中の(イ)は無電界の場合、(ロ)は本実施例に基づく処理を行なった場合のものであるが、明らかに、所望とするPZTの(100)に関するピークは(イ)の方が強く、しかもシャープであり、C軸配向性に優れていることが分かる。

【0025】図4は、強誘電体薄膜を、そのヒステリシス特性を利用してメモリへの応用をターゲットとした場合の、基板11上の電極パターンの基本形を示すが、ストライプ状電極12となっている。メモリとして使用する時には、さらに強誘電体薄膜13を介してこの上に上記ストライプ状電極12とは交差するよう同様のストライプ状電極12とは交差するよう同様のストライプ状電極14を設け、外部の切り替え手段により電極を選択し、その交差する部分をメモリセルとして電界を印加する。このような基板上の電極膜がストライプ状となっていたとしても、電極12上の強誘電体薄膜の部分をも

りとして利用するので、焼結時に上記と同様な手段により電界をかけることで同様な効果が得られる。なお、図4中の15はSiO₂、SiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄などからなる絶縁層である。

【0026】(実施例2)本実施例2では、焼結時に印加する電界として、実効電界強度50kV/cmの交流電界とした(図5)。電界の印加は、前記同様昇温から冷却まで全時間において印加した。周波数は10Hzとした。

【0027】実施例2によれば、実施例1と同様な効果を得られる他、さらに下記のような効果がある。即ち、交流電界を印加することで分極反転が繰り返し行なわれながら焼結される。今、一般式ABO₃で示される正方晶系のペロブスカイト構造を有する強誘電体とすると、B²⁺イオンが面心に位置するO²⁻イオンに相対してC軸方向に位置することで分極が発生する。従って、膜の焼結過程における内部応力を緩和しながら結晶体となっていくために、冷却時に発生する基板との熱膨脹率差によるクラック等が発生しない。また、基本的に残留応力が除去されることから、強誘電特性の経時変化が極めて少なくなる。更に、一定時間(例えば60分)550℃で焼結した後に、図6に示す如く相転移温度近傍でヒートサイクルを与えながら行なえば、さらに、原子の移動が促進され応力緩和の効果は一層上がる。

【0028】

【発明の効果】以上詳述した如く本発明方法によれば、特別な基板や特に選定した電極膜を下地としなくとも、ゾル・ゲル法により成膜する強誘電体薄膜の配向性を極めて向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る強誘電体薄膜の製造方法のフローチャート。

【図2】本発明に係る強誘電体薄膜へ電界を印加する方法の説明図。

【図3】X線回折図。

【図4】本発明に係る強誘電体メモリの斜視図。

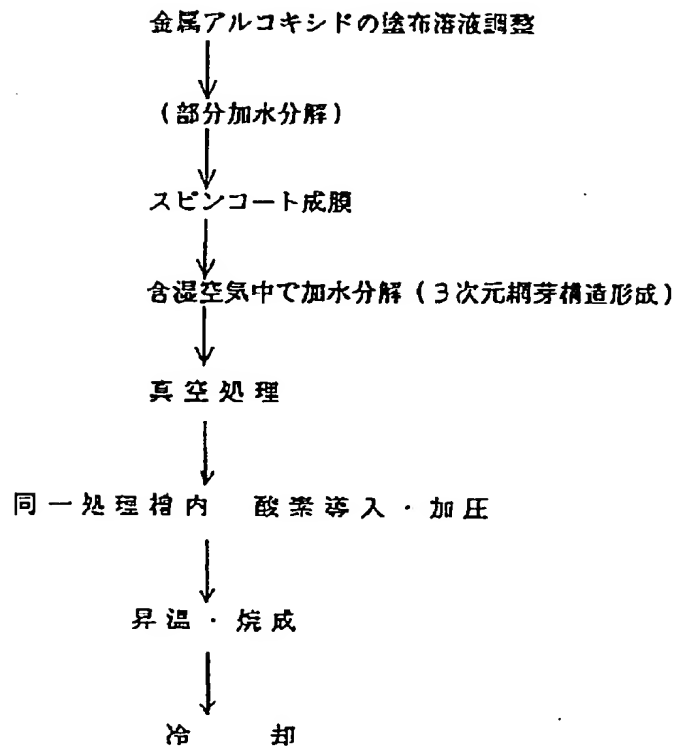
【図5】時間-電界強度特性図。

【図6】時間-相転移温度特性図。

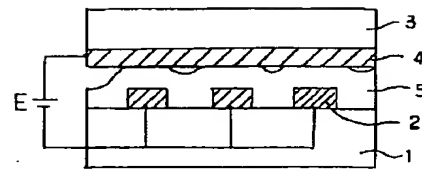
【符号の説明】

1, 11…基板、2, 12, 14…電極、3…基体、4…金属薄板、5, 13…強誘電体薄膜。

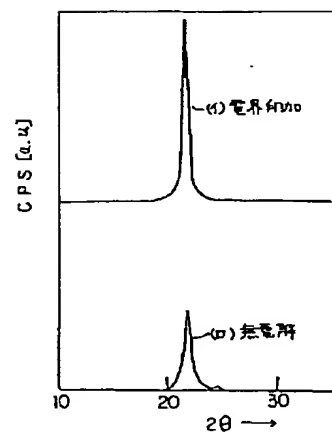
【図1】



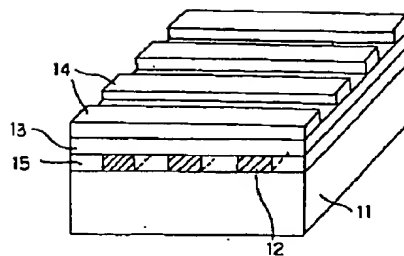
【図2】



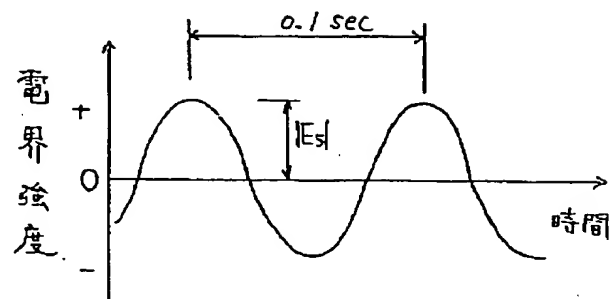
【図3】



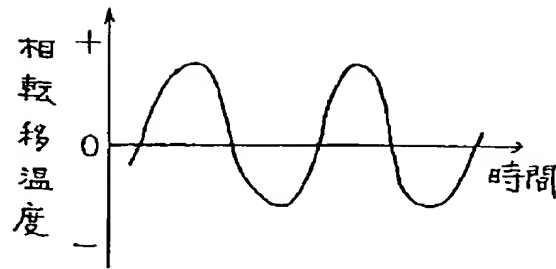
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 水崎 隆司

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンバス光学工業株式会社内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the ferroelectric thin film which is equipped with the following and characterized by performing one [at least] process of the aforementioned heat-treatment process and a sintering process, impressing electric field. The process which applies this solution on a substrate after adjusting the solution of the metal alkoxide for ferroelectric thin film formation. The process which leaves in the aforementioned substrate fixed time **** air, and is understood an added water part. The process which heat-treats the aforementioned substrate so that the alcohol and the remains moisture which were generated by hydrolysis may be removed. The process cooled and sintered to a room temperature after crystallizing this heat-treated substrate and carrying out fixed time maintenance at required predetermined temperature.

[Claim 2] The manufacture method of a ferroelectric thin film according to claim 1 that the electric field impressed are beyond the anti-electric field of the ferroelectric thin film generated.

[Claim 3] The manufacture method of a ferroelectric thin film according to claim 1 that the electric field impressed are a direct current or an alternating current.

[Claim 4] The manufacture method of the ferroelectric thin film according to claim 1 which sintering is performed at the temperature beyond a phase-transition point, and impresses electric field while applying a thermo cycle near the phase transition in the process cooled after carrying out fixed time maintenance.

[Claim 5] The manufacture method of a ferroelectric thin film according to claim 1 that a ferroelectric thin film is expressed with the following formula, and moreover has the perovskite structure of tetragonal system

In $\text{O}_3 + q\text{MeO}$, however an upper formula $(\text{Pb}_{1+p-x}\text{A}_x)(\text{Zr}_{1-y-z}\text{TiyB}_z)$ It is $p = 0-0.2$, $x = 0-0.3$, $y \geq 0.58$, and $q = 0-0.05$. A=calcium or Sr and Ba, B=Hf or Sn, Me=La, Y, Sm, Dy, Ce, Bi, Sb, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Co, nickel, Fe, Cu, Th, U, Sc, Si, germanium and aluminum, or two or more combination are shown.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of a ferroelectric thin film.

[0002]

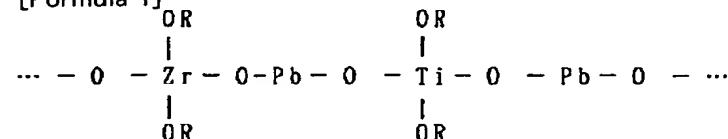
[Description of the Prior Art] Conventionally, manufacture of a ferroelectric thin film is performed by the chemical methods, such as sol gel which uses the physical method and organometallic compounds, such as vacuum deposition, sputtering, and ion plating, as a start raw material, the MOD method (Metal Organic Decomposition : organic-metal part solution method), and CVD (chemical vapor growth).

[0003] Also in a ferroelectric, the high compound of especially utility value is a general formula ABO_3 . It is the perovskite type oxide of the tetragonal system expressed. For example, most typical PZT is $Pb(Zr, Ti)O_3$. It is usual although expressed. $(Pb_{1+p-x}Ax)(Zr_{1-y-z}TiBz)$ With O_3+qMeO , various substitution elements, and the additive, composition denaturation is carried out and it is used. This is for satisfying much specification, such as excelling the property covering many items in that there is it, little user specification, i.e., aging, that the temperature characteristic is good, and environmental capability, when this material is used for various electron devices, and the multicomponent for putting a ferroelectric in practical use is indispensable.

[0004] If the economical efficiency is also considered and combined as the membrane formation method suitable for such the actual condition, the sol gel (Sol-Gel) method is the optimal. The conventional process when producing a PZT thin film, using a sol-gel method is explained below. the feature of this conventional method -- the solution of a metal alkoxide -- mixed manufacture -- carrying out -- for example, (1) --

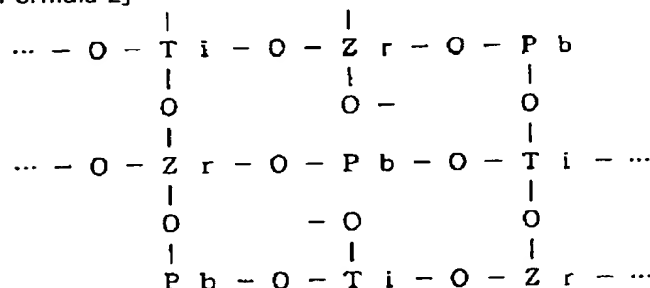
[0005]

[Formula 1]



[0006] the process which refines ** alkoxide sol liquid with the said two-dimensional chain structure and (2) -- the moisture in the process which carries out application membrane formation of this on a substrate by the SUBIN coat method, the dipping method, etc., and (3) air -- an added water part -- understanding -- alcohol (R-OH) -- generating -- [0007]

[Formula 2]



[0008] ** -- pass an amorphous state from the process (5) gel state made to secede from the alcohol which it begun to see, or remains moisture from the inside of a film in the process which forms the 3-dimensional network structure [like] (gel), and (4) network structures -- the process heat-treated at 500 degrees C or more in order to make it into the BEROBUSU kite type crystal structure in crystallization, especially PZT -- since -- it changes

[0009] Especially, although the oxide in the amorphous state where it was able to do in (4) in the heat-treatment process of (5) shifts to PUROBUSU kite structure through pyrochlore structure, at this time, in almost all cases, sintering of particle crystals progresses and polycrystal structure is taken.

[0010] Although the upper part and a lower electrode are prepared in membranous both sides, actually using a ferroelectric thin film and it uses the hysteresis characteristic and pyroelectricity, and piezoelectric, it is necessary to be the crystalline in which C shaft carried out orientation towards desired uniformly for carrying out the maximum exertion of each property at this time. Then, by using as a substrate the single

crystal oxidization magnesium (MgO) which uses as a front face the field which has a value very near [as indicated by JP,59-017358,A] the lattice constant of PZT which is the target product (100), the method of growing epitaxially carries out as a useful method, when creating a stacking-tendency thin film, and it is ***** Furthermore, although the method of usually impressing electric field in the thickness direction of a thin film, and pulling out the above-mentioned property is common when using for an electron device use, it is necessary to prepare an electrode in the front reverse side of the membranous thickness direction at it. In this case, if PZT which carried out orientation (100) of the target product, it is using platinum (Pt) as electrode material and carrying out orientation (100) of this platinum, and it is known that the same effect as the above will be acquired.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, matching of the purpose product, electrode material, or a substrate is required for these methods, and material selection is restricted. Moreover, it becomes an increase of about [making a process highly and complicated] and cost that the film which carried out orientation as a single crystal object or an electrode as a substrate is required.

[0012] The method of performing, while heating a substrate in temperature of about 500-700 degrees C, using RF sputter as other methods of obtaining the ferroelectric thin film of a stacking tendency is also taken. The method using the same heating substrate is taken by the physical and scientific dry type forming-membranes methods, such as the CVD (Chemical Vapour Deposition) method which are other processes, vacuum deposition methods, and scientific gaseous-phase forming-membranes methods. This has complemented the crystallization energy for the particle which flies to a substrate forming the crystal structure. Although the ferroelectric thin film which has a certain amount of stacking tendency with the device of such substrate temperature is obtained, in a physical vapor deposition or a chemical vapor growth, the thing of a multi-element system like a ferroelectric thin film moreover formed, carrying out composition control of the oxide is very difficult.

[0013] Then, it indicates about the manufacture method of the ferroelectric thin film composition control of the oxide of a multi-element system like a ferroelectric thin film excels [thin film] in a stacking tendency for the sol-gel method which can be performed comparatively easily.

[0014] Attention has been paid to the lead omission according [the conventional general heat treatment] to heat treatment by the case of a sill contest lead titanate (PZT). Heat-treating by using the sheath (pod) which heat-treats as closed mold as this cure, or advancing further, covering with the powder of a minium (Pb 3O4) into this sealing sheath, and placing a thin film substrate on this has been carried out. These are the effective methods as a thing to which prevent Pb omission by heat treatment and composition is made to guarantee.

[0015] this invention was made in consideration of the above-mentioned situation, and aims at offering the method of manufacturing the ferroelectric thin film which is excellent in taking in a new device at a heat treatment process at a stacking tendency.

[0016]

[Means for Solving the Problem] The thin-film-fabrication process which shows the former concept of this invention to drawing 1 is shown.

[0017] First, the application solution of a metal alkoxide is adjusted and it applies on the substrate in which the electrode is beforehand formed by the spin coat method or the dipping method in this. Next, it understands an added water part in humidity air, and the 3-dimensional network structure (gel) is generated. It continues, temporary quenching of it is carried out at 200-300 degrees C, and alcohol and remains moisture are removed. Furthermore, the application solution of a metal alkoxide adjusted on it is applied, and temporary quenching is carried out through the still more nearly same process as the above. It pulls, it continues, and finally this baking is repeatedly performed until it becomes the thickness of a request of this. Here, this baking pays and carries out the temperature up of the sample into a furnace, taking in the method of a composition guarantee, as explained above, at the temperature of 500 degrees C or more, carries out fixed time maintenance and anneals it to a room temperature. It carries out at this time, impressing electric field in the thickness direction of a ferroelectric thin film in the process to heat. In addition, electric field are considered as a direct current or an alternating current, and the size is made into beyond the anti-electric field E_c of the ferroelectric thin film generated, or a saturation electric-field E_a grade.

[0018] Since the directions of polarization are C shaft orientations, they can make the orientation of the C shaft carry out in the direction of a normal of a substrate uniformly by impressing electric field in the membranous thickness direction in the case of crystallization, if it is the perovskite type ferroelectric which carries out orientation to the [100] directions of tetragonal system as a ferroelectric thin film.

[0019]

[Function] According to this invention, the stacking tendency of the ferroelectric thin film which forms membranes with a sol-gel method even if it makes into a ground neither a special substrate nor the electrode layer selected especially can be improved.

[0020]

[Example]

(Example 1)

[0021] this invention is explained based on the fundamental flow chart shown in drawing 1 by making the manufacture method of purpose oxide ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_{3+0.01}\text{NbO}_{2.5}$ thin film into an example.

[0022] First, the single-crystal-silicon substrate Si (100) which formed the electrode layer of Platinum Pt by 300nm of thickness by the conventional RF magnetron-sputtering method beforehand was used as the

membrane formation substrate. Next, the application present liquid of the following combination is adjusted. Pb: [Diethoxy lead / Pb2 (OC two H5)] 0.500 mols Zr: [A tetrapod n PUTOKISHI zirconium / Zr4 (OC four H9)] 0.235 mols Ti: [A tetrapod n PUTOKI city tongue / Ti4 (OC four H9)] 0.265 mols Nb: PENTA n PUTOKISHI niobium / Nb5 (OC four H9) 0.010 mols Solvent: n-butyl alcohol (1)+i-propyl alcohol (2) partially aromatic solvent Concentration: 20wt% [0023] It is 1500rpm at a SUPUNNA coating machine. It applied and the paint film of 350nm of **** was obtained. It continued, this was left at the temperature of 25 degrees C, and 65% of humidity RH for 3 hours, and dryness and hydrolysis were carried out. Subsequently, the aforementioned substrate is put into a heat treatment tub, a temperature up is carried out to 60 degrees C by part for 1-degree-C/, and it is 0.1. It decompressed to atmospheric pressure, and held for 60 minutes, and generation alcohol (ethyl alcohol, n-butyl alcohol), the superfluous moisture and remains organic substance, etc. were removed completely. Furthermore, it sinters by introducing the atmosphere in a processing tub, carrying out a temperature up to 550 degrees C by part for 5 degrees-C/of programming rates as one atmospheric pressure, and holding for 60 minutes, cools slowly at a room temperature as it is, and is 1 micrometer of thickness. The PZT thin film was created. In addition, on the occasion of sintering, the direct-current electric field of size 50 kV/cm were impressed in the membranous thickness direction. Moreover, electric-field impression was performed all the time of process in which carry out a temperature up from a room temperature, and it cools slowly to a room temperature. As the method of electric-field impression, the electrode layer 2 on the substrate 1 beforehand prepared as shown in drawing 2 is used, and already, one side was put from the ferroelectric thin film 5 which processes what stuck the conductive sheet metal 4 on the insulating base 3, and generated electric field in the meantime. If there is no opening between the front faces of the ferroelectric thin film 5 and an electrode layer 2 in order to generate 50kV [/cm] electric field since the gap which generates electric field by carrying out like this is only a part for the thickness of a ferroelectric thin film to impress substantially, in now, it is good 5V. [0024] In this way, in order to show the effect by having impressed electric field at the time of sintering, an X diffraction view is shown in drawing 3. In addition, although (**) in drawing is a thing when (**) performs processing based on this example in the case of non-electric field, clearly, the (b) of the peak about (100) of PZT considered as a request is stronger, moreover it is sharp, and it turns out that it excels in C shaft stacking tendency.

[0025] Although drawing 4 shows the basic form of the electrode pattern on a substrate 11 at the time of using application to memory as a target for a ferroelectric thin film using the hysteresis characteristic, it serves as the stripe-like electrode 12. When using it as memory, the same stripe-like electrode 14 is formed so that it may cross in the above-mentioned stripe-like electrode 12 on this through the ferroelectric thin film 13 further, and it may cross in the same stripe-like electrode 12, an electrode is chosen by the external change means, and electric field are impressed by making the crossing portion into a memory cell. Though the electrode layer on such a substrate has become stripe-like, since the portion of the ferroelectric thin film on an electrode 12 is used as memory, the same effect is acquired by applying electric field by the same means as the above at the time of sintering. 15 [in addition,] in drawing 4 -- SiO, SiO2, aluminum 2O3, and Si 3N4 etc. -- from -- it is the becoming insulating layer

[0026] (Example 2) In this example 2, it is considered as the alternating current electric field of effective field strength 50 kV/cm as electric field impressed at the time of sintering (drawing 5). Impression of electric field was impressed in all times from a temperature up to cooling like the above. Frequency was set to 10Hz.

[0027] According to the example 2, the same effect as an example 1 can be acquired, and also there are the still more nearly following effects. That is, it is sintered while polarization reversal is repeatedly performed by impressing alternating current electric field. now and general formula ABO3 If it is the ferroelectric which has the perovskite structure of the tetragonal system shown, polarization will occur because B4+ ion faces the O2-ion located in **** and is alike and displaces to C shaft orientations. Therefore, since it becomes a crystalline, easing the internal stress in a membranous sintering process, the crack by the thermal expansion coefficient difference with the substrate generated at the time of cooling etc. does not occur. Moreover, aging of strong dielectric characteristics decreases extremely from residual stress being removed fundamentally. Furthermore, if it carries out giving a thermo cycle near the phase transition temperature as shown in drawing 6, after sintering in 550 degrees C (for example, 60 minutes) of fixed time, movement of an atom will be promoted and the effect of stress relaxation will go up further.

[0028]

[Effect of the Invention] The stacking tendency of the ferroelectric thin film which forms membranes with a sol-gel method even if it makes into a ground neither a special substrate nor the electrode layer selected especially according to this invention method, as explained in full detail above can be raised extremely.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The flow chart of the manufacture method of the ferroelectric thin film concerning this invention.

[Drawing 2] Explanatory drawing of the method of impressing electric field to the ferroelectric thin film concerning this invention.

[Drawing 3] X diffraction view.

[Drawing 4] The perspective diagram of the ferroelectric random-access memory concerning this invention.

[Drawing 5] Time-field strength property view.

[Drawing 6] Time-phase-transition-temperature property view.

[Description of Notations]

1 11 [-- A base, 4 / -- 5 A sheet metal, 13 / -- Ferroelectric thin film.] -- A substrate, 2, 12, 14 -- An electrode, 3

[Translation done.]